

**КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ**

УДК 544.77.665.6.035.6

*Н. В. ЯКОВЕЦ, О. Н. ОПАНАСЕНКО, Н. П. КРУТЬКО***РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДЕЛЬНЫХ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСИЙ  
В ПРИСУТСТВИИ ПАВ***Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси**(Поступила в редакцию 13.08.2013)*

В различных технологических процессах добычи, транспортировки и переработки нефти приходится решать разнообразные, порой противоположные проблемы по регулированию структурно-механических и реологических свойств нефтяных дисперсных систем (НДС), которые существенно зависят от состава, наличия и состояния основных структурообразующих компонентов в НДС. В связи с этим данное направление исследований привлекает внимание широкого круга исследователей [1–3]. Большинство научных работ посвящено реологическим свойствам высокопарафинистых НДС [4–6], в то время как НДС смолисто-асфальтенового типа изучены мало. Они являются лиофильными коллоидными системами, в которых дисперсная фаза представлена асфальтенами, а дисперсионная среда – смолами и жидкими углеводородами. Благодаря молекулярным силам притяжения асфальтены в НДС образуют пространственную структуру коагуляционного типа, но это не жесткий пространственный каркас, а циботаксическая (мгновенно возникающая и разрушающаяся) структура, прочность которой зависит от баланса сил, действующих на ее элементы [7].

Агрегативная устойчивость коллоидных частиц НДС зависит от наличия сил, противодействующих сближению этих частиц под действием ван-дер-ваальсовых сил притяжения. Выделяют два основных механизма стабилизации НДС: 1) электростатическое отталкивание, 2) стабилизация адсорбционно-сольватными слоями, образующимися вокруг частиц асфальтенов (структурно-механический и стерический барьеры). Реологические свойства и структурно-механическая прочность НДС также определяются, главным образом, толщиной адсорбционно-сольватных слоев, которые формируются из-за нескомпенсированной поверхностной энергии и препятствуют коагуляции частиц дисперсной фазы [8]. Такие слои имеют определенную упругость, присущую твердому телу, и вызывают расклинивающее давление, которое в совокупности с внешним давлением действует на частицы асфальтенов, стремясь их раздвинуть, оттолкнуть друг от друга [9]. Использование в качестве диспергирующих агентов нефтерастворимых поверхностно-активных веществ (ПАВ) является одним из наиболее практичных и экономичных решений для стабилизации НДС и предотвращения отложения асфальтенов, так как ПАВ будут окружать соседние асфальтеновые молекулы, образуя стерические коллоиды, подобно природным смолам [10].

Цель работы – изучение влияния катионных и оксиэтилированных неионогенных ПАВ на реологические свойства и устойчивость НДС.

**Экспериментальная часть.** *Объекты исследования.* Модельные НДС, в качестве которых использовали 40%-ные коллоидные толуольные растворы нефтяного битума БНК-90/30 гель-типа без ПАВ, а также аналогичные растворы с добавлением 1 мас.% исследуемых ПАВ различного химического строения (табл. 1).

Элементный анализ БНК-90/30, проведенный на анализаторе VarioMICRO CHNS, показал наличие в составе БНК-90/30 следующих химических элементов (мас.%): С – 76,87; Н – 10,55; N – 2,35; S – 2,21; O – 8,02. Групповой химический состав БНК-90/30, определенный на приборе

«Iatrosan МК-6S», следующий: асфальтены – 31,80 мас.%, смолы – 38,59, ароматические углеводороды – 20,56, насыщенные углеводороды – 9,06 мас.% [11]. Исследования реологических свойств НДС были проведены при 20 °С методом ротационной реометрии на вискозиметре «Rheotest-2» с использованием коаксиальных цилиндров. Толщину адсорбционно-сольватных слоев в модельных НДС рассчитывали на основе вискозиметрических исследований, как описано в работе [8], учитывая, что средний размер частиц битума составляет  $1 \cdot 10^{-6}$  м [12].

Т а б л и ц а 1. И с с л е д у е м ы е П А В

Химическое название ПАВ	Сокращенные обозначения	Производитель
Октадецилпропилендиамин	ОПДА	СЕСА, Франция
Алкиламидоимидазополиамин	АИПА	СЕСА, Франция
Метил-бис-(олеоилэтил)-2-гидроксиэтиламмоний метосульфат	ЭЧАС	Clariant, Германия
Оксиэтилированный алкилдиамин, $n$ (ОЭ) = 3–6 моль	(ОЭ)-АДА	Akzo Nobel, Швеция
Оксиэтилированный бутиловый эфир кокосового жирного спирта, $n$ (ОЭ) = 10 моль	(ОЭ)-БЭКС	Clariant, Германия
Этилендиамин тетрабис-(этоксилат-блок-пропоксилат)-тетрол, $n$ (ОЭ) = 64 моль	(ОЭ-ОП)-ЭДА	Sigma-Aldrich, США

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 и 2 представлены зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига  $\eta = f(D_r)$  и реологические кривые течения  $D_r = f(\tau_r)$ , рассчитаны структурно-реологические параметры модельных НДС (табл. 2): условный статический предел текучести  $P_{K1}$ , условный динамический предел текучести  $P_{K2}$ , граничное напряжение  $P_m$ , соответствующее предельному разрушению структуры, наибольшая пластическая вязкость  $\eta_0^*$ , наименьшая пластическая (бингамовская) вязкость  $\eta_m^*$ , значения отношений пределов  $P_m / P_{K1}$ , являющиеся показателем прочности структуры, и  $P_{K2} / P_{K1}$ , характеризующее размер структурных элементов.

Вид приведенных на рис. 1 кривых характеризует реостабильные (нелинейно-вязкие) коллоидные системы, так как наблюдается отклонение от течения истинно вязких жидкостей, что свидетельствует об аномалии вязкости. На зависимостях  $\eta = f(D_r)$  можно выделить два участка: первый, где при увеличении нагрузки происходит уменьшение эффективной вязкости и активное разрушение структуры НДС, которое описывается моделью вязкопластического тела Бингама–Шведова, и второй – после полного разрушения структуры, где НДС ведет себя как ньютоновская жидкость, вязкость которой не зависит от напряжения сдвига.

Добавление 1 % исследуемых ПАВ к 40 %-ному раствору БНК-90/30 приводит к повышению эффективной вязкости по сравнению с исходной НДС. Видимо, это связано с тем, что для коллоидных растворов, содержащих асфальтены, характерно возникновение сверхмицеллярного структурообразования [13]. В исследуемых НДС, помимо асфальтенов, присутствует еще достаточно большое количество реакционноспособных смол и насыщенных углеводородов, которые способны вступать в межмолекулярные взаимодействия друг с другом и с ПАВ. Кроме того, в присутствии ПАВ на поверхности частиц образуются адсорбционно-сольватные слои, обладающие

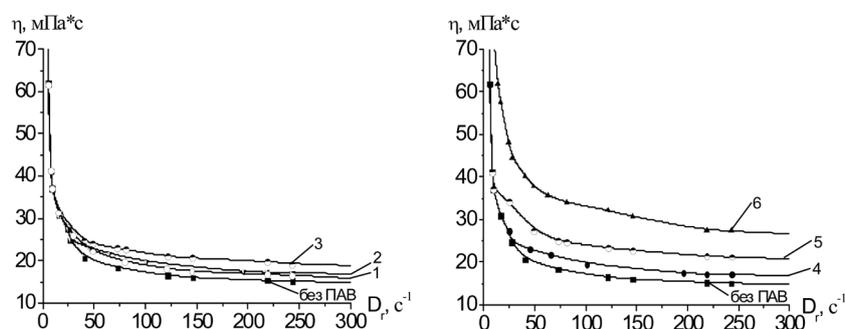


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига модельных НДС, содержащих 1 % ПАВ: 1 – ОПДА; 2 – АИПА; 3 – ЭЧАС; 4 – (ОЭ)-АДА; 5 – (ОЭ)-БЭКС; 6 – (ОЭ-ОП)-ЭДА

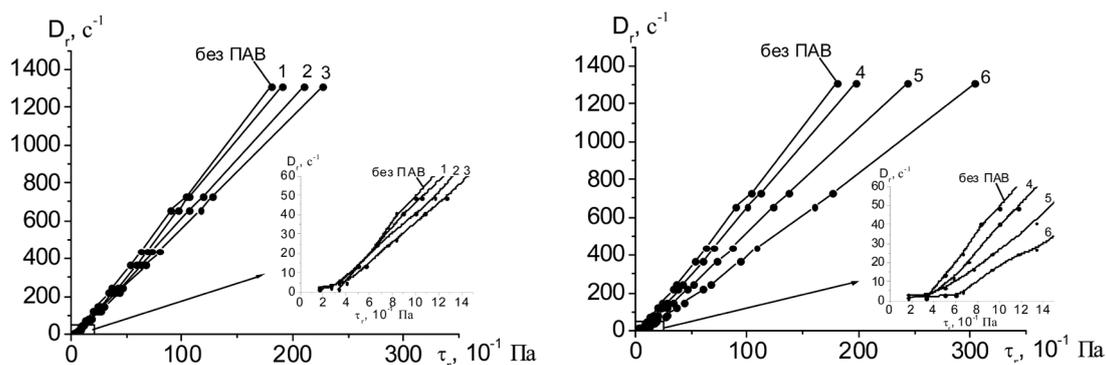


Рис. 2. Реологические кривые течения модельных НДС, содержащих 1 % ПАВ:  
1 – ОПДА; 2 – АИПА; 3 – ЭЧАС; 4 – (ОЭ)-АДА; 5 – (ОЭ)-БЭКС; 6 – (ОЭ-ОП)-ЭДА

большей упругостью и механической прочностью, что и приводит к росту вязкости. Особенно ярко это проявляется при использовании (ОЭ-ОП)-ЭДА (рис. 1, кривая б).

В диапазоне изменения скорости сдвига от 1,5 до 1312  $\text{с}^{-1}$  под действием приложенных деформаций для исследуемых НДС были получены практически линейные реологические кривые течения  $D_r = f(\tau_r)$ , представленные на рис. 2. Для НДС, содержащих ПАВ, на реологических кривых течения выражена небольшая область условно-упругих деформаций и наблюдается наличие двух пределов текучести:  $P_{K_1}$ , свидетельствующего о наличии твердообразных структур, и  $P_{K_2}$ , указывающего на коагуляционное структурообразование в системе. Структурно-реологические параметры для исследуемых НДС приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Структурно-реологические параметры модельных нефтяных дисперсий, содержащих 1 % ПАВ

ПАВ	$P_{K_1} \times 10, \text{ Па}$	$P_{K_2} \times 10, \text{ Па}$	$P_m \times 10, \text{ Па}$	$P_{K_2} / P_{K_1}$	$P_m / P_{K_1}$	$\eta_0^* \times 10^3, \text{ Па}\cdot\text{с}$	$\eta_m^* \times 10^3, \text{ Па}\cdot\text{с}$
Без ПАВ	3,34	–	180,36	–	54	–	–
ОПДА	2,67	2,82	190,38	1,1	71	36,34	14,51
АИПА	1,67	2,60	210,42	1,6	126	35,93	16,04
ЭЧАС	1,67	3,25	227,12	1,9	136	45,99	17,31
(ОЭ)-АДА	3,34	3,89	197,06	1,2	59	41,05	15,02
(ОЭ)-БЭКС	1,67	4,23	243,82	2,5	146	46,40	18,58
(ОЭ-ОП)-ЭДА	1,67	5,40	303,94	3,2	182	124,37	23,17

Тот факт, что применение всех исследуемых ПАВ, за исключением неионогенного (ОЭ)-АДА, приводит к снижению предела текучести  $P_{K_1}$ , который выражает напряжение, связанное с перестройкой упругих связей внутри структурированных оболочек и групп оболочек кинетических единиц течения [14], свидетельствует о переходе от условно твердообразных структур к структурированным жидкостям. Введение ПАВ в НДС приводит к тому, что разрушение структуры НДС наблюдается при более высоких значениях граничного напряжения  $P_m$ , определенных при скорости сдвига 1312  $\text{с}^{-1}$ , что свидетельствует о повышении прочностных свойств структур, образованных в дисперсионной среде. Исследуемые ПАВ повышают значения параметров  $P_m$ ,  $\eta_m^*$  и  $P_m / P_{K_1}$ , что указывает на коллоидное структурирование адсорбционных слоев ПАВ на поверхности частиц дисперсной фазы в НДС.

Наиболее сильное структурирование и укрупнение структурных элементов НДС происходит при использовании неионогенного ПАВ – (ОЭ-ОП)-ЭДА, применение которого позволяет получить более высокие значения  $P_{K_2}$  и  $P_{K_2} / P_{K_1}$ , кроме того, повышается и наибольшая пластическая вязкость  $\eta_0^*$ , что, видимо, связано со способностью (ОЭ-ОП)-ЭДА образовывать более плотные адсорбционно-сольватные слои на поверхности асфальтенов по сравнению с другими ПАВ, что обусловлено его химическим строением. Это подтверждается результатами определения толщины

адсорбционно-сольватных слоев в модельных НДС, приведенными в табл. 3. Введение в систему исследуемых ПАВ, склонных к адсорбции на поверхности асфальтенов, в среде ароматического растворителя толуола, приводит к повышению степени сольватации и толщины адсорбционно-сольватных слоев.

Т а б л и ц а 3. Результаты определения толщины адсорбционно-сольватных слоев в модельных НДС

ПАВ	$A$	$\eta$ при $1/\sqrt{D_r} = 0$ , мПа·с	$B$	$R$	Степень сольватации $S$	Толщина адсорбционно-сольватного слоя, $\delta \cdot 10^8$ , м
Без ПАВ	1,089	12,262	1,494	0,992	–	–
ОПДА	1,123	13,280	1,579	0,981	1,087	1,41
АИПА	1,162	14,517	1,472	0,986	1,193	3,03
ЭЧАС	1,203	15,963	1,295	0,985	1,317	4,80
(ОЭ)-АДА	1,129	13,445	1,641	0,962	1,101	1,63
(ОЭ)-БЭКС	1,212	16,308	1,733	0,984	1,347	5,22
(ОЭ-ОП)-ЭДА	1,309	20,382	1,981	0,993	1,696	9,63

Таким образом, в результате проведенных исследований изучено влияние катионных и неионогенных ПАВ разного химического строения на реологические свойства модельных НДС. Сравнительный анализ реологических характеристик и результатов определения толщины адсорбционно-сольватных слоев модельных НДС, модифицированных ПАВ, показал, что наиболее эффективно на реологические свойства НДС влияет неионогенное ПАВ – (ОЭ-ОП)-ЭДА, что связано с его разветвленным химическим строением, содержащим большое количество амино- и оксиэтилированных функциональных групп, что позволяет увеличить степень сольватации и толщину адсорбционно-сольватных слоев, повысить  $P_m$  в 1,7 раза и прочность структуры в 3,4 раза, снизить  $P_{K1}$  в 2 раза, тем самым лучше экранировать частицы асфальтенов, предотвратить их коагуляцию и обеспечить стабильность НДС.

### Литература

1. Shiryaeva R. N., Kudasheva F. Kh. et al. // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2006. Vol. 42, N 3. P. 202–205.
2. Syunyaev R. Z., Safieva R. Z., Safin R. R. // J. of Petroleum Science and Engineering. 2000. Vol. 26. P. 31–39.
3. Sheu E. Y., De Tar M. M., Storm D. A. // Fuel. 1991. Vol 70. P. 1151–1156.
4. Прозорова И. В., Юдина Н. В., Небогина Н. А. и др. // Нефтяное хозяйство. 2010. № 6. С. 68–70.
5. Ратов А. Н., Немировская Г. Б., Ашмян К. Д. и др. // Нефтехимия. 1998. Т. 38, № 2. С. 102–106.
6. Лоскутова Ю. В., Прозорова И. В., Юдина Н. В. и др. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 5. С. 663–667.
7. Рогачев М. К., Кондрашева Н. К. Реология нефти и нефтепродуктов. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000.
8. Яковец Н. В., Опанасенко О. Н., Крутько Н. П. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2013. № 2. С. 10–15.
9. Сюняев З. И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. М.: Химия, 1973.
10. Mansoori G. A. // Socar proceedings. 2010. N 4. P. 12–23.
11. Яковец Н. В., Опанасенко О. Н., Крутько Н. П. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 3. С. 30–33.
12. Lesueur D. // Advances in colloid and interface science. 2009. N 145. P. 42–82.
13. Фукс Г. И. Вязкость и пластичность нефтепродуктов. Ижевск: Ин-т компьютер. исслед., 2003.
14. Физико-химическая механика дисперсных структур / Сб. науч. тр. Киев: Наук. думка, 1986.

N. V. YAKAVETS, O. N. OPANASENKO, N. P. KRUT'KO

### RHEOLOGICAL PROPERTIES OF MODEL OIL DISPERSIONS IN PRESENCE OF SURFACTANTS

#### Summary

The effect of different surfactants on rheological properties and stability of model oil dispersions has been studied by the rotary rheometry method. It has been determined that the ethylene – propylene oxide block copolymer based on ethylenediamine significantly increases the solvation degree and the thickness of adsorptive-solvate layers on the dispersed particles surface, as compared with other studied surfactants. It improves structural-rheological parameters, thereby causing better screening of the asphaltene particles, to prevent their coagulation and provide stability for oil dispersions.